

**ORGANIC ELECTROLUMINESCENCE ELEMENT**

**Patent number:** JP2001237079  
**Publication date:** 2001-08-31  
**Inventor:** WAKIMOTO TAKEO; WATANABE TERUKAZU;  
NAKAMURA KENJI  
**Applicant:** PIONEER ELECTRONIC CORP  
**Classification:**  
- **International:** *H01L51/50; H05B33/12; H05B33/14; H05B33/22;*  
*H01L51/50; H05B33/12; H05B33/14; H05B33/22;*  
(IPC1-7): H05B33/22; H05B33/14  
- **European:** H01L51/50G; H01L51/50K  
**Application number:** JP20000045981 20000223  
**Priority number(s):** JP20000045981 20000223

Also published as:

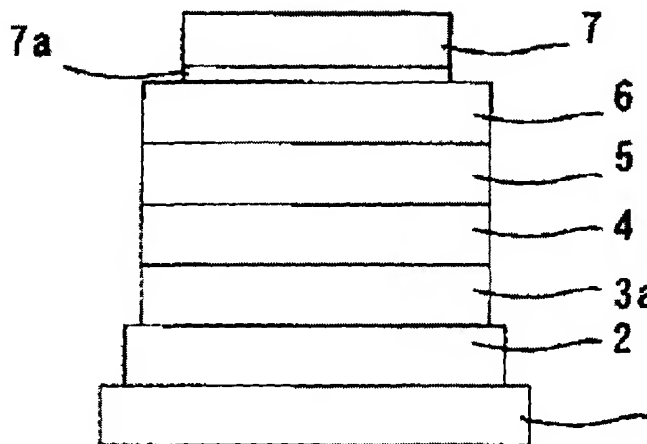


US2001052751 (A)

[Report a data error here](#)**Abstract of JP2001237079**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a long-life organic electroluminescence element.

**SOLUTION:** In the organic electroluminescence element which has laminated an anode, a light emission layer which consists of an organic compound, an electron transmission layer which consists of an organic compound, and a negative electrode, a hole blocking layer is formed by laminating between the light emission layer and the electron transmission layer. And the hole blocking layer is a mixed layer which consists of two or more kinds of electron transmission materials.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-237079

(P 2 0 0 1 - 2 3 7 0 7 9 A)

(43) 公開日 平成13年 8 月31日 (2001. 8. 31)

| (51) Int. Cl. <sup>7</sup> | 識別記号 | F I        | テマコード <sup>*</sup> (参考) |
|----------------------------|------|------------|-------------------------|
| H05B 33/22                 |      | H05B 33/22 | A 3K007                 |
| 33/14                      |      | 33/14      | A                       |

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全11頁)

(21) 出願番号 特願2000-45981 (P 2000-45981)

(22) 出願日 平成12年 2 月23日 (2000. 2. 23)

(71) 出願人 000005016

バイオニア株式会社

東京都目黒区目黒1丁目4番1号

(72) 発明者 脇本 健夫

埼玉県鶴ヶ島市富士見6丁目1番1号 パ

イオニア株式会社総合研究所内

(72) 発明者 渡辺 輝一

埼玉県鶴ヶ島市富士見6丁目1番1号 パ

イオニア株式会社総合研究所内

(74) 代理人 100079119

弁理士 藤村 元彦

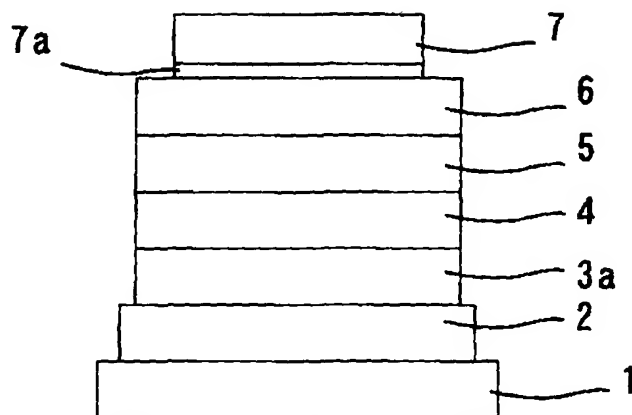
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子

(57) 【要約】

【課題】 寿命の長い有機エレクトロルミネッセンス素子を提供する。

【解決手段】 陽極、有機化合物からなる発光層、有機化合物からなる電子輸送層及び陰極が積層されて得られる有機エレクトロルミネッセンス素子であって、発光層と電子輸送層との間に有機化合物からなる正孔ブロッキング層を積層し、正孔ブロッキング層が複数種類の電子輸送材料からなる混合層である。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 陽極、有機化合物からなる発光層、有機化合物からなる電子輸送層及び陰極が積層されて得られる有機エレクトロルミネッセンス素子であって、前記発光層と前記電子輸送層との間に有機化合物からなる正孔ブロッキング層を積層し、前記正孔ブロッキング層が複数種類の電子輸送材料からなる混合層であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 2】 前記陽極及び前記発光層間に、有機化合物からなる正孔輸送能を持つ材料からなる層が 1 層以上配されていることを特徴とする請求項 1 記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 3】 前記陽極及び前記発光層間に、有機化合物からなる正孔輸送能を持つ複数の材料からなる混合層が 1 層以上配されていることを特徴とする請求項 1 記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 4】 前記陰極及び前記電子輸送層間に電子注入層が配されていることを特徴とする請求項 1～3 のいずれか 1 記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 5】 前記正孔ブロッキング層において、1 種類の電子輸送材料が全体の種類の電子輸送材料に対して重量比率で 5～95% の割合で混合されていることを特徴とする請求項 1～4 のいずれか 1 記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 6】 前記正孔ブロッキング層が前記発光層よりも大なるイオン化ポテンシャルを有する電子輸送材料を主成分とすることを特徴とする請求項 1～5 のいずれか 1 記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 7】 前記発光層が蛍光材料又は燐光材料を含むことを特徴とする請求項 1～6 のいずれか 1 記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電流の注入によって発光する有機化合物のエレクトロルミネッセンス（以下、EL ともいう）を利用して、かかる物質を層状に形成した発光層を備えた有機エレクトロルミネッセンス素子（以下、有機 EL 素子ともいう）に関する。

## 【0002】

【従来の技術】一般に、有機材料を用いたディスプレイパネルを構成する各有機 EL 素子は、表示面としてのガラス基板上に、透明電極としての陽極、有機発光層を含む複数の有機材料層、金属電極からなる陰極を、順次、薄膜として積層した構造を有している。有機材料層には、有機発光層の他に、正孔注入層、正孔輸送層などの正孔輸送能を持つ材料からなる層や、電子輸送層、電子注入層などの電子輸送能を持つ材料からなる層などが含まれ、これらが設けられた構成の有機 EL 素子も提案されている。電子注入層には無機化合物も含まれる。

【0003】有機発光層並びに電子あるいは正孔の輸送

層の積層体の有機 EL 素子に電界が印加されると、陽極からは正孔が、陰極からは電子が注入される。有機 EL 素子は、この電子と正孔が有機発光層において再結合し、励起子が形成され、それが基底状態に戻るときに放出される発光を利用したものである。発光の高効率化や素子を安定駆動させるために、発光層に色素をドープすることもある。

【0004】例えばオキシンの A1 錯体（A1q3）に代表される金属錯体は電子輸送能力を持ち、陽極から注入され発光層中を移動する正孔をブロックするが、正孔の一部が A1q3 に移動し、完全にブロックするわけではない。そこで、有機 EL 素子の低電力性、発光効率の向上と駆動安定性を向上させるために、有機発光層から陰極の間に、有機発光層からの正孔の移動を制限する正孔ブロッキング層を設けることが提案されている。この正孔ブロッキング層により正孔を発光層中に効率よく蓄積することによって、電子との再結合確率を向上させ、発光の高効率化を達成することができる。正孔ブロック材料としてトリフェニルジアミン誘導体やトリアゾール誘導体の単独使用が有効であると報告されている（特開平 8-109373 号及び特開平 10-233284 号公報参照）。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】有機 EL 素子の発光効率を増大させるには正孔ブロッキング層を設けることが有効であるが、さらに、素子の延命化が必要がある。少ない電流によって高輝度で連続駆動発光する高発光効率の有機エレクトロルミネッセンス素子が望まれている。

【0006】本発明の目的は、陽極から注入される正孔を発光層中に閉じ込め、かつ陰極から注入される電子を通過させ、両キャリアの再結合確率を高める正孔ブロック層を有した有機 EL 素子を提供することにある。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明による有機エレクトロルミネッセンス素子は、陽極、有機化合物からなる発光層、有機化合物からなる電子輸送層及び陰極が積層されて得られる有機エレクトロルミネッセンス素子であって、前記発光層と前記電子輸送層との間に有機化合物からなる正孔ブロッキング層を積層し、前記正孔ブロッキング層が複数種類の電子輸送材料からなる混合層であることを特徴とする。

【0008】かかる有機エレクトロルミネッセンス素子においては、前記陽極及び前記発光層間に、有機化合物からなる正孔輸送能を持つ材料からなる層が 1 層以上配されていることを特徴とする。かかる有機エレクトロルミネッセンス素子においては、前記陽極及び前記発光層間に、有機化合物からなる正孔輸送能を持つ複数の材料からなる混合層が 1 層以上配されていることを特徴とする。

【0009】かかる有機エレクトロルミネッセンス素子

においては、前記陰極及び前記電子輸送層間に電子注入層が配されていることを特徴とする。かかる有機エレクトロルミネッセンス素子においては、前記正孔ブロッキング層において、1種類の電子輸送材料が全体の種類の電子輸送材料に対して重量比率で5～95%の割合で混合されていることを特徴とする。

【0010】かかる有機エレクトロルミネッセンス素子においては、前記正孔ブロッキング層が前記発光層よりも大なるイオン化ポテンシャルを有する電子輸送材料を主成分とすることを特徴とする。かかる有機エレクトロルミネッセンス素子においては、前記発光層が蛍光材料又は燐光材料を含むことを特徴とする。

【0011】

【発明の実施の形態】以下に本発明の実施の形態を図面を参照しつつ説明する。本発明の有機EL素子は、図1に示すように、ガラスなどの透明基板1上に、透明な陽極2、有機化合物からなる正孔輸送層3、有機化合物からなる発光層4、有機化合物からなる混合正孔ブロッキング層5、有機化合物からなる電子輸送層6及び金属からなる陰極7が積層されて得られる。

【0012】他の有機EL素子構造には、上記構造に加えて、図2に示すように、電子輸送層6及び陰極7間に電子注入層7aを薄膜として積層、成膜したものも含まれる。さらに、図3に示すように、陽極2及び正孔輸送層3間に正孔注入層3aを薄膜として積層、成膜したものも含まれる。

【0013】さらに、発光層4が正孔輸送性を有する発光材料からなるものであれば、図1～図3に示す構造から、正孔輸送層3や正孔注入層3aを省いた構造であってもよい。例えば、図4及び図5に示すように、有機EL素子は、基板1上に、陽極2、正孔注入層3a、発光層4、混合正孔ブロッキング層5、電子輸送層6及び陰極7が順に成膜された構造や、陽極2、発光層4、混合正孔ブロッキング層5、電子輸送層6及び陰極7が順に成膜された構造を有し得る。

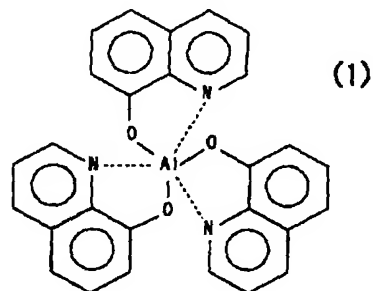
【0014】陰極1には、例えばアルミニウム、マグネシウム、インジウム、銀又は各々の合金等の仕事関数が小さな金属からなり厚さが約100～5000オングストローム程度のものが用い得る。また、例えば陽極2には、インジウムスズ酸化物（以下、ITOという）等の仕事関数の大きな導電性材料からなり厚さが1000～3000オングストローム程度、又は金で厚さが800～1500オングストローム程度のものが用い得る。なお、金を電極材料として用いた場合には、電極は半透明の状態となる。陰極及び陽極について一方が透明又は半透明であればよい。

【0015】実施形態において、発光層4と電子輸送層6との間に積層されている正孔ブロッキング層5が、2つ以上の種類の電子輸送材料を共蒸着などにより混合して成膜された混合層である。電子輸送能力を有する電子

輸送材料は、例えば、下記式に示される物質から選択される。混合層の主成分となる電子輸送材料はそのイオン化ポテンシャルが発光層のイオン化ポテンシャルよりも大なるものが選択される。正孔ブロッキング層5において、1種類の電子輸送材料が全体の種類の電子輸送材料に対して重量比率で5～95%の割合で混合されていることが好ましい。

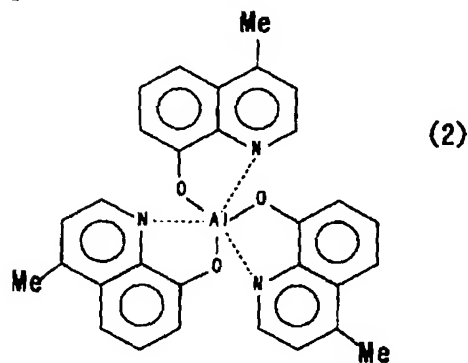
【0016】

【化1】



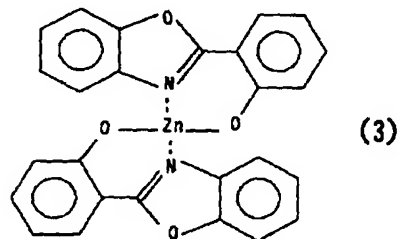
【0017】

【化2】



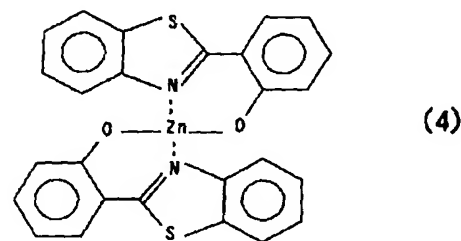
【0018】

【化3】



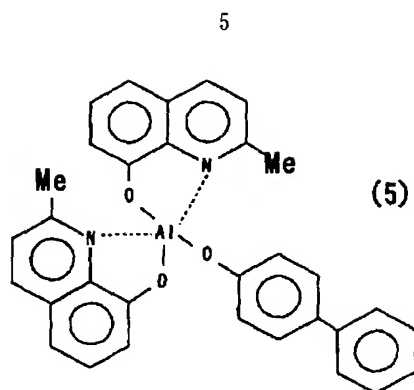
【0019】

【化4】



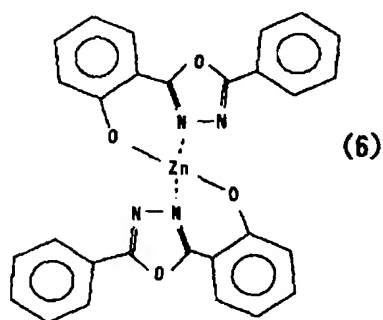
【0020】

【化5】



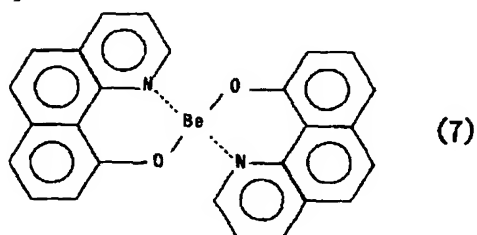
【0021】

【化6】



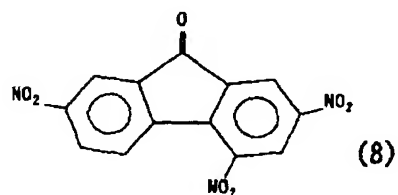
【0022】

【化7】



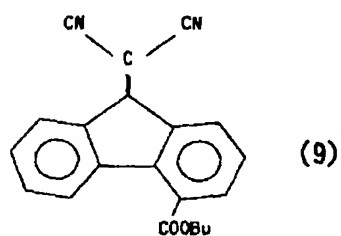
【0023】

【化8】



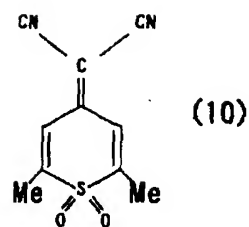
【0024】

【化9】



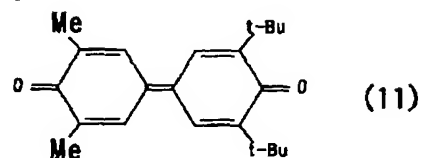
【0025】

【化10】



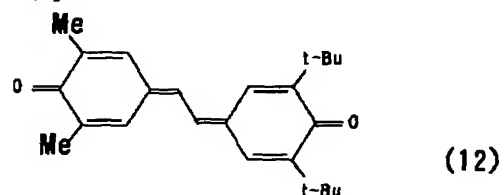
【0026】

【化11】



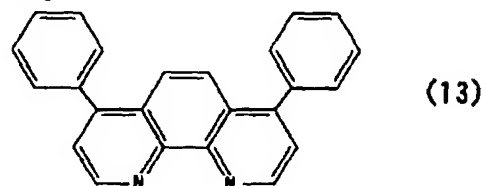
【0027】

【化12】



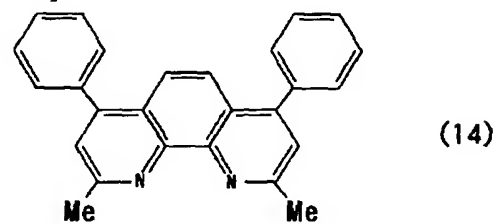
【0028】

【化13】



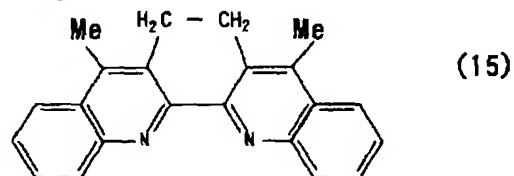
【0029】

【化14】



【0030】

40 【化15】

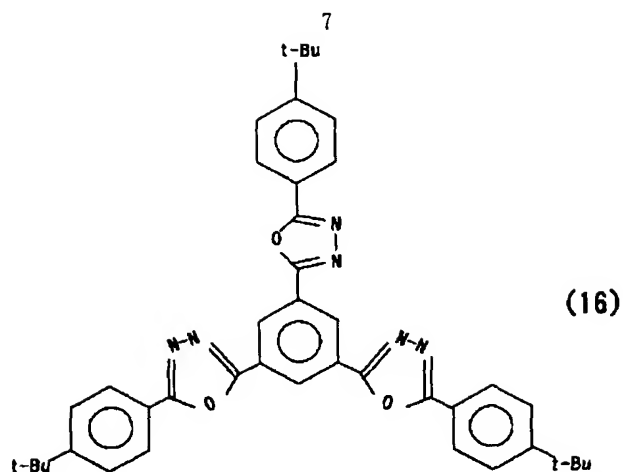


【0031】

【化16】

【0032】

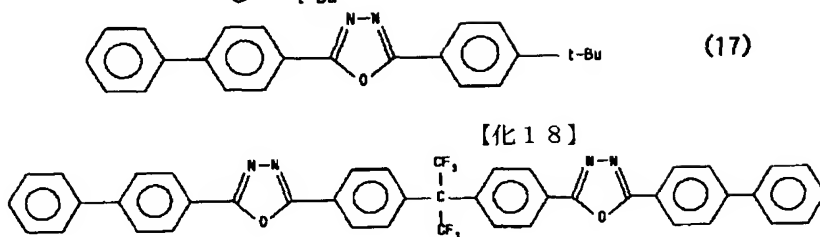
【化17】



(17)

【0033】

【化18】



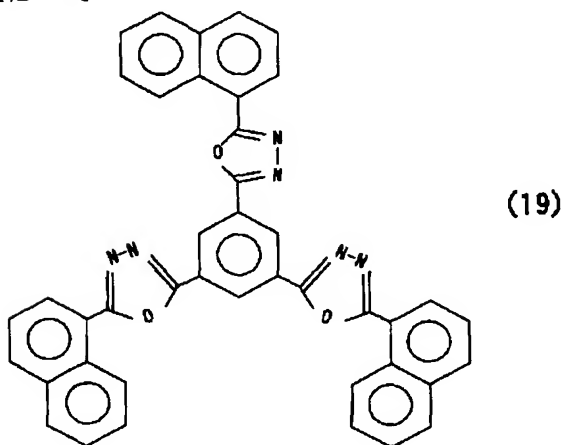
(18)

【0034】

【化19】

【0035】

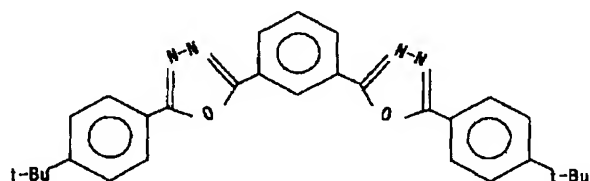
【化20】



(20)

【0036】

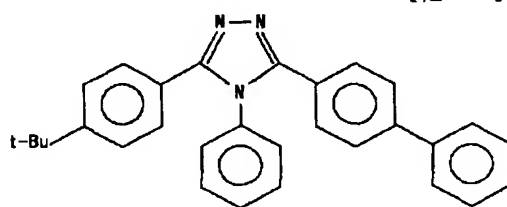
【化21】

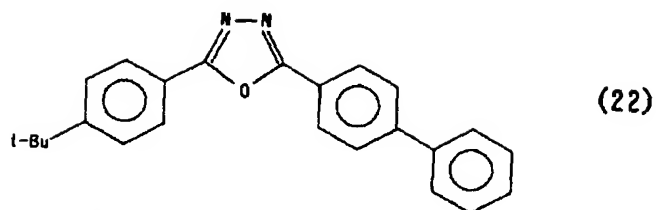


(21)

【0037】

50 【化22】

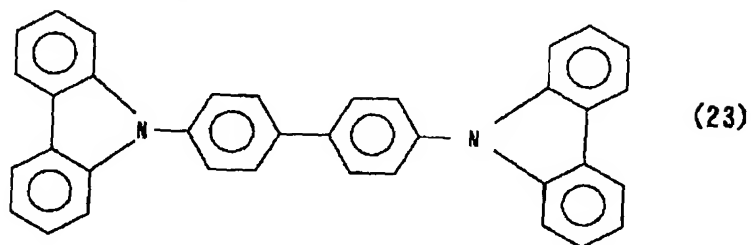




【0038】実施形態において、発光層4に含まれる成分は、例えば、下記式に示される正孔輸送能力を有する物質である。

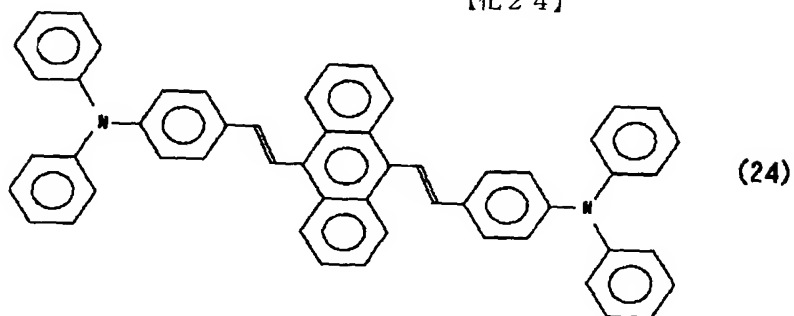
【0039】

【化23】



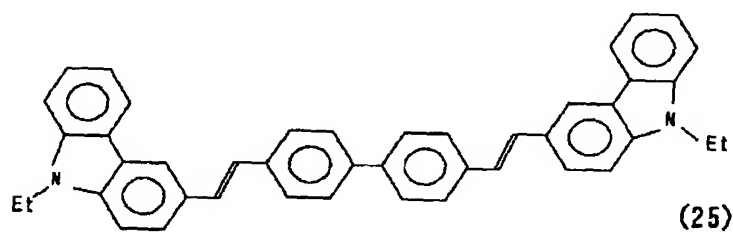
【0040】

【化24】



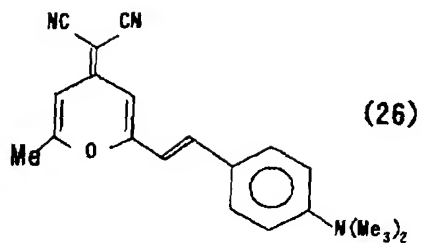
【0041】

【化25】



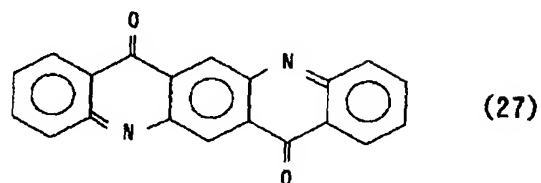
【0042】

【化26】



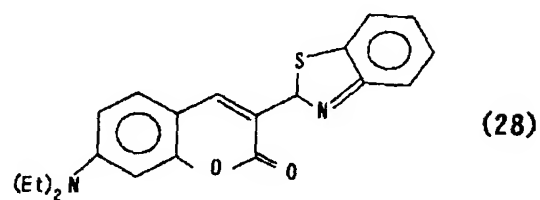
【0043】

【化27】



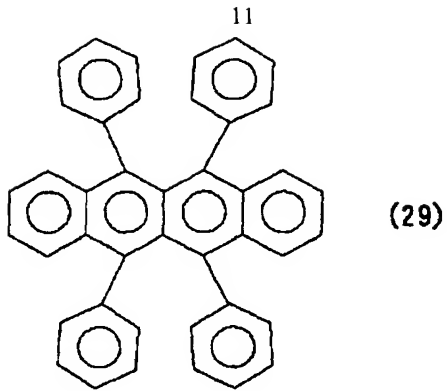
【0044】

【化28】

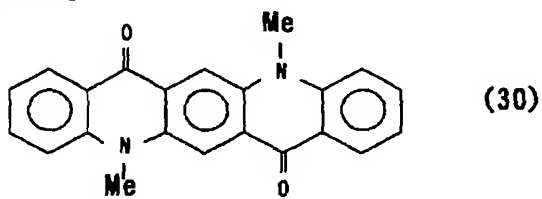


【0045】

【化29】

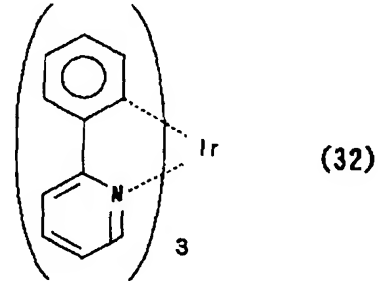
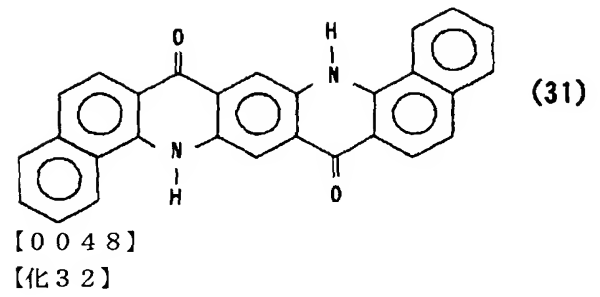


【0046】  
【化30】

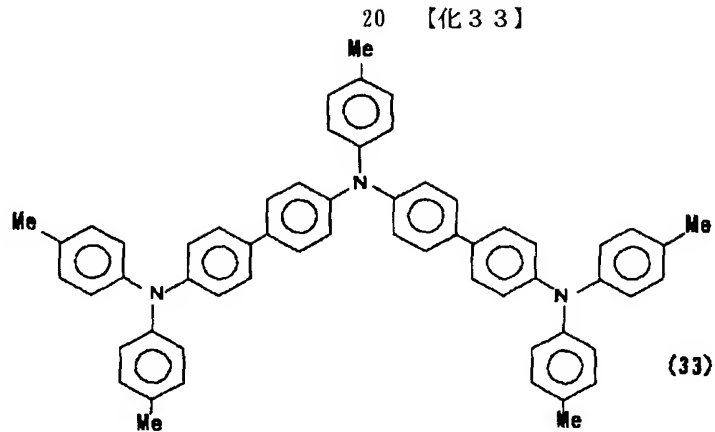


【0047】

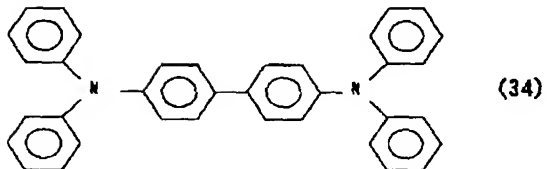
【化31】



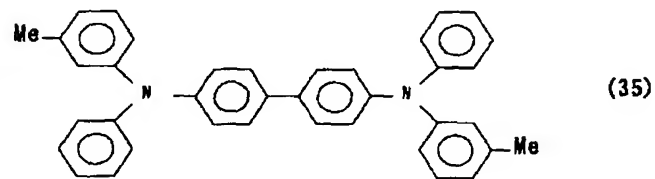
【0049】  
【化33】



【0050】  
【化34】

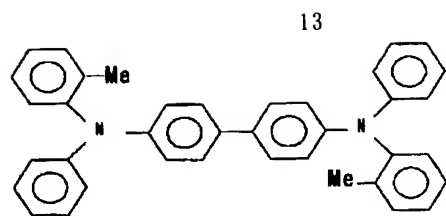


【0051】  
【化35】



【0052】  
【化36】

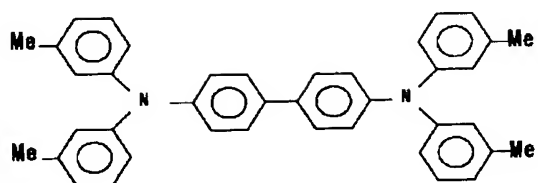




(36)

【 0 0 5 3 】

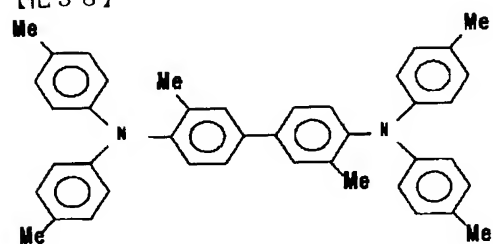
【 化 3 7 】



(37)

【 0 0 5 4 】

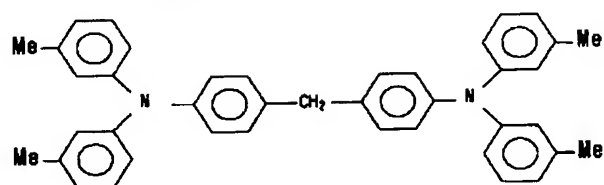
【 化 3 8 】



(38)

【 0 0 5 5 】

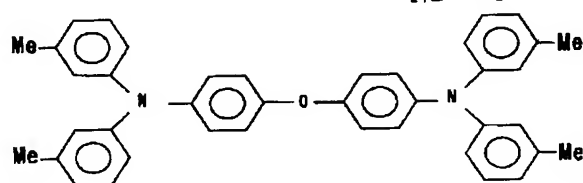
【 化 3 9 】



(39)

【 0 0 5 6 】

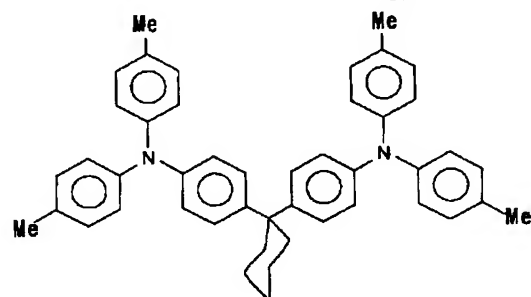
【 化 4 0 】



(40)

【 0 0 5 7 】

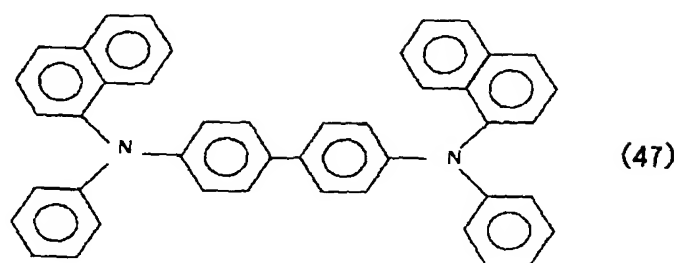
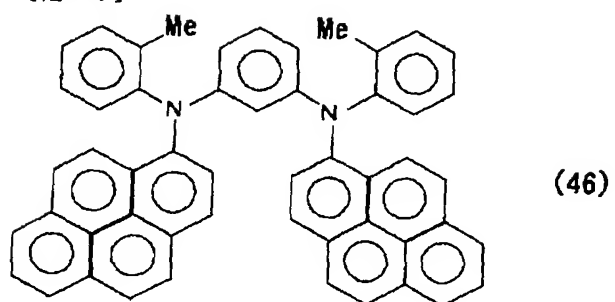
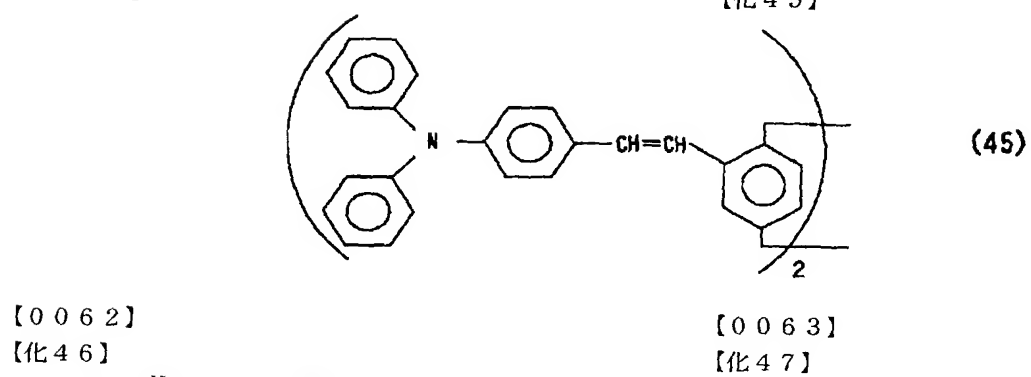
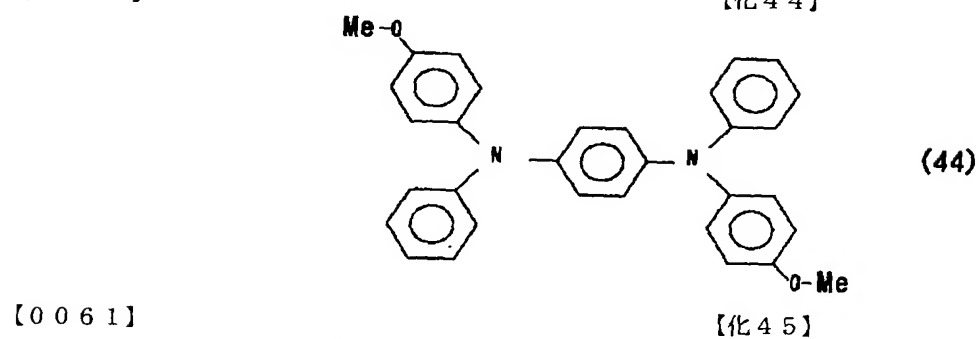
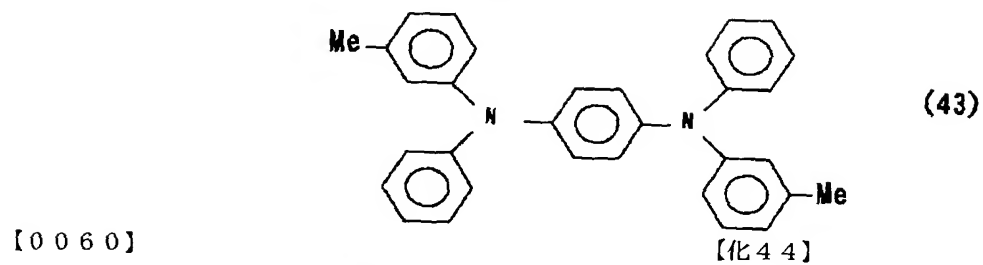
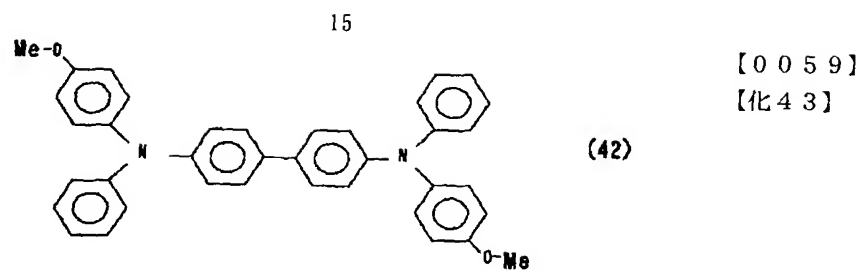
【 化 4 1 】



(41)

【 0 0 5 8 】

【 化 4 2 】

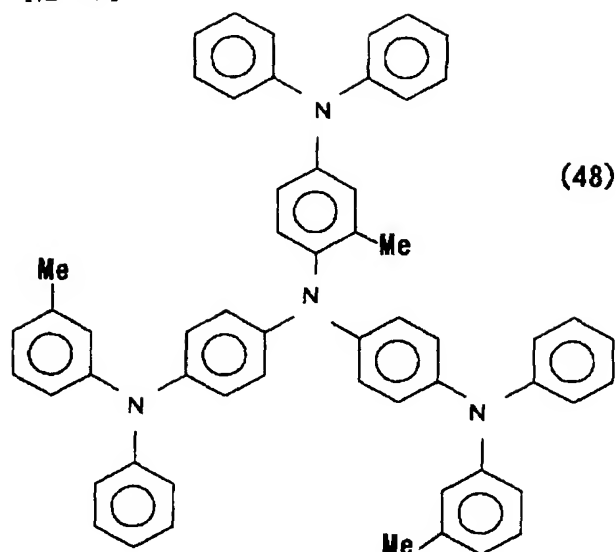


17

18

【0064】

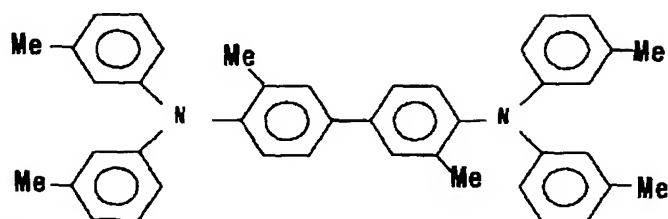
【化48】



(48)

【0065】

【化49】



(49)

【0066】なお、上記式中、Meはメチル基を示し、Etはエチル基を示し、Buはブチル基を示し、t-Buは第3級ブチル基を示す。発光層4内には、上記式の物質以外のものが含まれてもよい。発光層の中に蛍光の量子効率の高いクマリン誘導体(化28)、キナクリドン誘導体(化30)～(化32)などの蛍光材料又は燐光材料(化26)～(化32)をドーピングすることも好ましい。

【0067】実施形態において、正孔注入層3a又は正孔輸送層3を構成する材料は、例えば、上記式(化33)～(化49)に示される正孔輸送能を持つ物質から選択される。また、陽極及び発光層間に配置され正孔注入層、正孔輸送層はそれぞれ、有機化合物からなる正孔輸送能を持つ複数の材料からなる混合層として共蒸着して形成してもよく、更に、その混合層を1層以上設けてもよい。このように、陽極及び発光層間に、有機化合物からなる正孔輸送能を持つ材料からなる層が、正孔注入層又は正孔輸送層として1層以上、配置される構成とすることができる。具体的に、有機EL素子を作製して、その特性を評価した。

【0068】＜比較例1＞膜厚1100ÅのITOからなる陽極が形成されたガラス基板上に各薄膜を真空蒸着法によって真空度 $5.0 \times 10^{-6}$  Torrで積層させた。まず、ITO上に、正孔注入層として(化34)で示されるN,N'-ジフェニル-N,N'-3-メチルフェニル)-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジア

ミン(以下、TPDという)を蒸着速度3Å/秒で400Åの厚さに形成した。

【0069】次に、正孔注入層上に、発光層として(化23)で示される4,4'-N,N'-ジカルバソルビフェニル(以下、CBPという)と(化32)で示されるトリス(2-フェニルピリジン)イリジウム(以下、Ir(PPY)3という)とを異なる蒸着源から共蒸着した。この時、発光層中のIr(PPY)3の濃度は6.5wt%であった。CBPの蒸着速度は5Å/秒で蒸着した。

【0070】さらに、この発光層上に、正孔ブロッキング層として(化14)で示される2,9-ジメチル-4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリン(以下、BCPという)を蒸着速度3Å/秒で100Åを積層した。この後、正孔ブロッキング層上に、電子輸送層として(化1)で示されるトリス(8-ヒドロキシキノリンアルミニウム)(以下、Alq3という)を蒸着速度3Å/秒で400Å蒸着した。

【0071】さらに、電子輸送層上に、電子注入層として酸化リチウム(Li<sub>2</sub>O)を蒸着速度0.1Å/秒で、5Å蒸着し、さらにその上に電極としてアルミニウム(Al)を10Å/秒で1500Å積層し、有機発光素子を作成した。この素子はIr(PPY)3からの発光が得られた。この様にして作成した素子を一定電流値1.2mA/cm<sup>2</sup>で駆動したところ、輝度半減期は170時間(L<sub>0</sub>=500cd/m<sup>2</sup>)であった。

【0072】＜実施例1＞混合正孔ブロッキング層として、BCPと（化5）で示される（1，1'-ビスフェニル）-4-オラート）ビス（2-メチル-8-キノリノラート-N1，08）アルミニウム（以下、BA1q3という）とを異なる蒸着源から共蒸着した混合層を100Å形成した。この時の混合比は、膜厚比として1：1であった。この混合正孔ブロッキング層を、BCPのみからなる正孔ブロッキング層の比較例1と異なる以外、比較例1と同様に実施例1の素子を作成した。この素子を1.2mA/cm<sup>2</sup>の定電流で駆動すると、半減期は2700時間と著しく改善された。

【0073】＜実施例2＞BA1q3に代えて電子輸送層と同じ材料のAlq3をBCPとともに用いて混合正孔ブロッキング層を成膜した以外、比較例1と同様に実施例2の素子を作成した。この素子を1.2mA/cm<sup>2</sup>の定電流で駆動すると、半減期は3000時間と著しく改善された。

【0074】

【発明の効果】以上のように、本発明によれば、正孔ブロッキング層が複数種類の電子輸送材料からなる混合層

であるために、有機EL素子駆動中の熱による正孔ブロッキング層と隣接層との相互拡散を防ぐことができ、長期間発光させ得る有機EL素子が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】有機EL素子を示す構造図である。

【図2】有機EL素子を示す構造図である。

【図3】有機EL素子を示す構造図である。

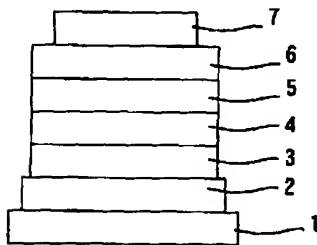
【図4】有機EL素子を示す構造図である。

【図5】有機EL素子を示す構造図である。

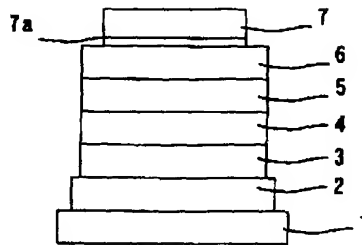
【符号の説明】

- 1 ガラス基板
- 2 透明電極（陽極）
- 3 有機正孔輸送層
- 3a 正孔注入層
- 4 有機発光層
- 5 正孔ブロッキング層
- 6 電子輸送層
- 7 金属電極（陰極）
- 7a 電子注入層

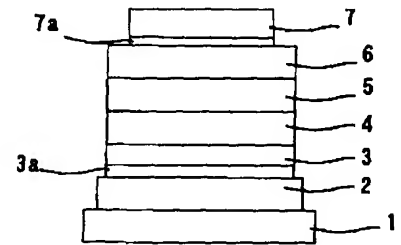
【図1】



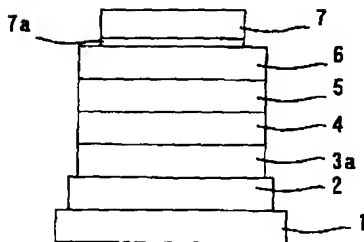
【図2】



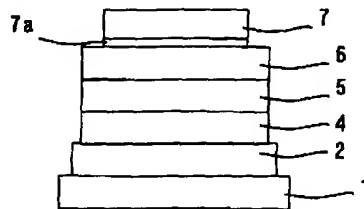
【図3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(72)発明者 中村 健二

埼玉県鶴ヶ島市富士見6丁目1番1号 パイオニア株式会社総合研究所内

Fターム(参考) 3K007 AB02 BA05 CA01 CB01 DB03

EA02 EB00 FA01